

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 36 14 602 A 1

②1 Aktenzeichen: P 36 14 602.1
②2 Anmeldetag: 30. 4. 86
④3 Offenlegungstag: 5. 11. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
H 05 K 1/03

H 01 R 13/533
H 01 B 3/30
C 08 L 71/00
C 08 L 81/00
C 08 L 65/00

DE 36 14 602 A 1

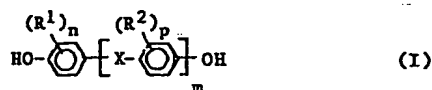
Erfindersignatur

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

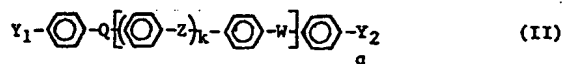
⑦2 Erfinder:
Heinz, Gerhard, Dr., 6719 Weisenheim, DE; Blinne,
Gerd, Dr., 6719 Bobenheim, DE

⑤4 Verwendung von hochtemperaturbeständigen Copolykondensaten zur Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Verbindungen

Verwendung von hochtemperaturbeständigen statistischen Block-Copolykondensaten aus mindestens zwei verschiedenen Diolen der allgemeinen Formel I



und Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II



oder deren kernsubstituierten Chlor-, Fluor-, Aryl-, C₁-C₆-Alkyl oder Alkoxyderivaten zur Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen, wobei

X eine chemische Bindung, -O-, -S-, $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S--}$, $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ oder $\text{--}\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^4}{\text{C}}}\text{--}$,

Y₁ und Y₂ Cl oder F,

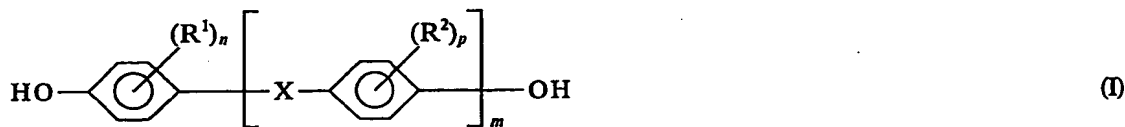
Q, W $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ oder $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S--}$

Z-O- oder eine chemische Bindung,
R¹, R², Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-6 C-Atomen, Cl, F oder Arylgruppen, und
R³, R⁴ Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1-6 C-Atomen oder Arylgruppen darstellen und
m den Wert 0 oder 1
n, p den Wert 0, 1, 2, 3 oder 4, und
k und q den Wert 0 oder 1 haben.

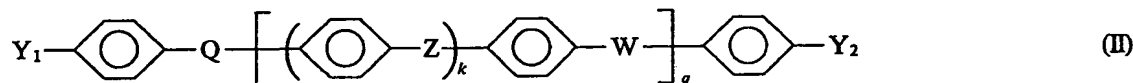
DE 36 14 602 A 1

Patentansprüche

1. Verwendung von hochtemperaturbeständigen statistischen Block-Copolykondensaten aus mindestens zwei verschiedenen Diolen der allgemeinen Formel I



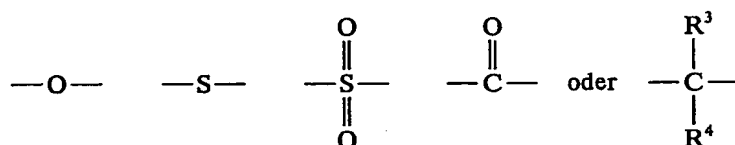
und Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II



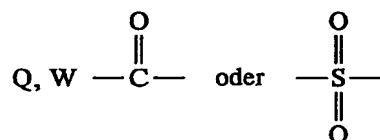
oder deren kernsubstituierten Chlor-, Fluor-, Aryl-, C_1-C_6 -Alkyl oder Alkoxyderivaten zur Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen,

wobei

X eine chemische Bindung,



Y_1 und Y_2 Cl oder F,



Z $-\text{O}-$ oder eine chemische Bindung,

R^1, R^2 , Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–6 C-Atomen, Cl, F oder Arylgruppen, und

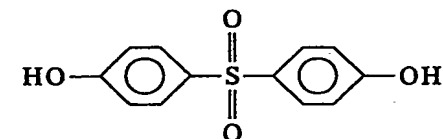
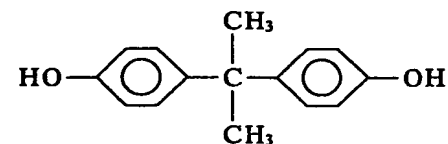
R^3, R^4 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1–6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1–6 C-Atomen oder Arylgruppen darstellen und

m den Wert 0 oder 1

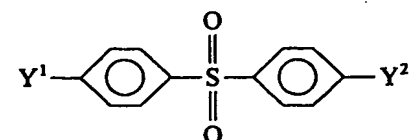
n, p den Wert 0, 1, 2, 3 oder 4, und

k und q den Wert 0 oder 1 haben.

2. Verwendung von hochtemperaturbeständigen Copolykondensaten aus den Diolen



und ggf. weiteren Diolen der allgemeinen Formel I und



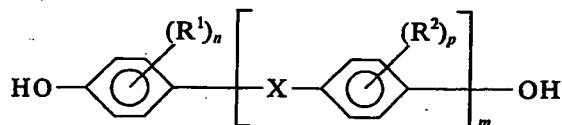
und gegebenenfalls weiteren Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II zur Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen.

3. Leiterplatten, enthaltend als wesentliche Komponente Copolykondensate gemäß Anspruch I.

4. Elektrische Steckverbindungen, enthaltend als wesentliche Komponente Copolykondensate gemäß Anspruch 1.

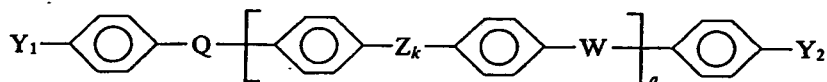
Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von hochtemperaturbeständigen Copolykondensaten aus mindestens zwei verschiedenen Diolen der allgemeinen Formel I



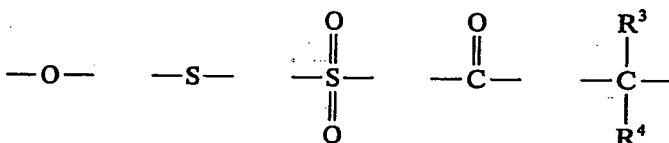
(I)

und Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II

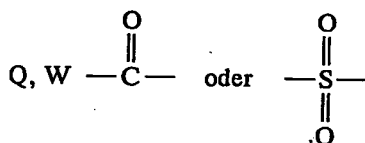


(II)

oder deren kernsubstituierten Chlor-, Fluor-, Aryl-, C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxyderivaten zur Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen, wobei X eine chemische Bindung,



Y₁ und Y₂ Cl oder F,



Z —O— oder eine chemische Bindung,

R¹, R², Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1–6 C-Atomen, Cl, F oder Arylgruppen, und

R³, R⁴ Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1–6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1–6 C-Atomen oder Arylgruppen darstellen und

m den Wert 0 oder 1,

n, p den Wert 0, 1, 2, 3 oder 4, und

k und q den Wert 0 oder 1 haben.

Außerdem betrifft die Erfindung die die vorstehend definierten Copolykondensaten als wesentliche Komponente enthaltenden Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen.

Leiterplatten und elektrische Steckverbindungen, die in der Elektrotechnik und der Elektronik eingesetzt werden, müssen eine Reihe von anwendungsspezifischen Eigenschaften haben. Zunächst muß die Wärmeformbeständigkeit, (oft durch die maximale Dauergebrauchstemperatur angegeben) ausreichend hoch sein, um die thermische Belastung bei der Herstellung und dem Betrieb z. B. gedruckter Schaltungen zu überstehen.

Die Wasseraufnahme muß möglichst gering sein, da bei zu hoher Wasseraufnahme die Formstabilität nicht ausreichend ist und bei thermischer Belastung Aufplatzungen und Verzugerscheinungen auftreten.

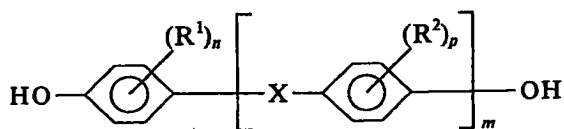
Weiterhin müssen im Fall von Leiterplatten diese geätzt werden können, ohne daß Spannungsrisse oder dergleichen in den Produkten zu befürchten sind.

In der EP-A 97 370 werden Mischungen aus Polysulfonen des Bisphenol A-Typs und Polyethersulfonen des Bisphenol-S-Typs beschrieben, die für die Herstellung von Leiterplatten empfohlen werden. Die Wärmeformbeständigkeit dieser Mischungen ist jedoch in vielen Fällen nicht ausreichend und die mangelnde Transparenz, die durch die Unverträglichkeit von Polysulfon und Polyethersulfon hervorgerufen wird, ist in einigen Fällen auch von Nachteil.

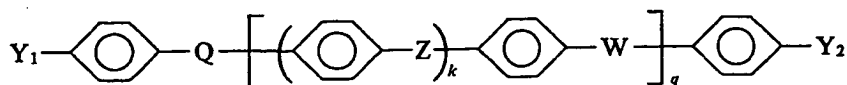
In der EP-A 1 13 112 werden Copolykondensate wie sie gemäß der Erfindung verwendet werden, beschrieben; als vorteilhaft wird die hohe Schlagzähigkeit der Produkte hervorgehoben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindungen war es, für die Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen geeignete hochtemperaturbeständige Kunststoffe mit geringer Wasseraufnahme aufzufinden.

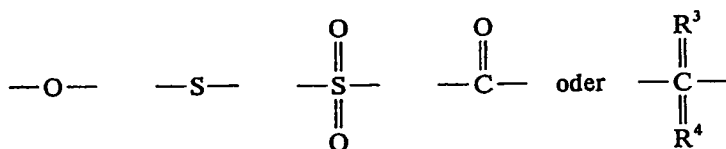
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß man hochtemperaturbeständige statistische oder Block-Copolykondensate aus mindestens zwei verschiedenen Diolen der allgemeinen Formel I



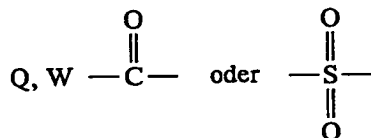
und Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II



oder deren kernsubstituierten Chlor-, Fluor-, Aryl-, C₁-C₆-Alkyl- oder Alkoxyderivaten, wobei X eine chemische Bindung,



Y₁ und Y₂ Cl oder F,



Z -O- oder eine chemische Bindung,

R¹, R², Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1-6 C-Atomen, Cl, F oder Arylgruppen, und

R³, R⁴ Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1-6 C-Atomen oder Arylgruppen darstellen und

m der Wert 0 oder 1,

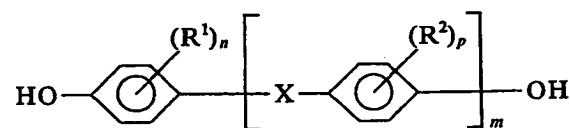
n, p den Wert 0, 1, 2, 3 oder 4, und

k, q den Wert 0 oder 1 haben.

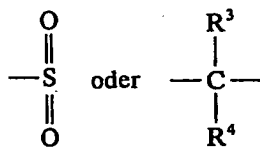
Für den erfindungsgemäßen Zweck geeignete Copolykondensate sind, wie bereits erwähnt, z. B. in der EP-A 1 13 112 beschrieben.

Die Diole der allgemeinen Formel I sind ganz allgemein aromatische Dihydroxyverbindungen.

In der Formel I

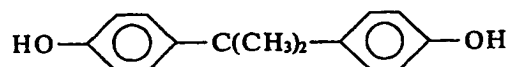


ist X vorzugsweise

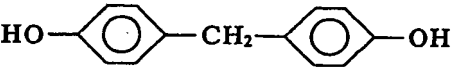
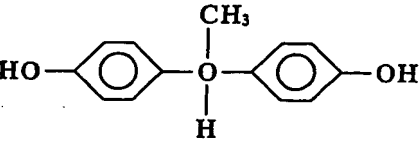
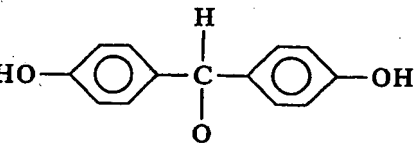
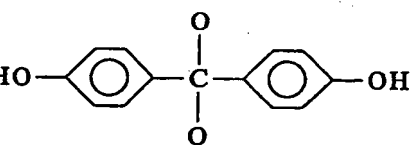
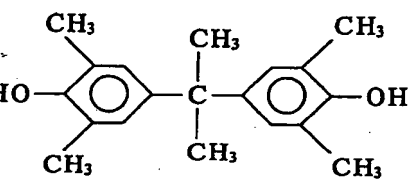
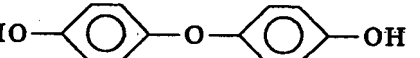
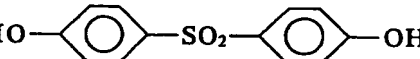
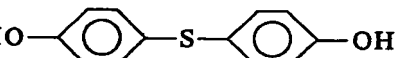
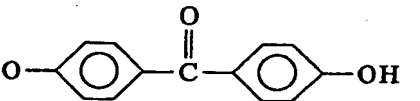
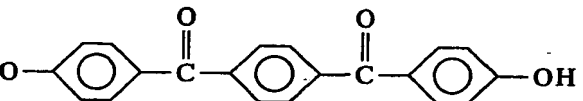
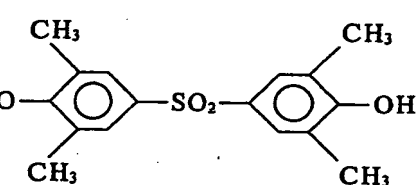

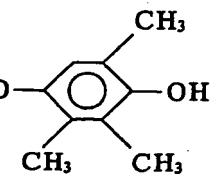


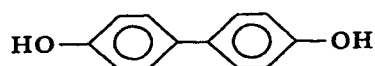
wobei R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1-6 C-Atomen oder eine Arylgruppe darstellen. Bevorzugt ist R³=R⁴=Methyl; die entsprechende Verbindung 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan ist als Bisphenol A bekannt. Daneben können R³ und R⁴ bevorzugt auch ein Wasserstoffatom oder eine Arylgruppe sein. Selbstverständlich können R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein. m ist entweder 0 oder 1, vorzugsweise 1 und n und p können 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2 sein.

Bevorzugte Substituenten R¹ und R² sind Alkylgruppen mit 1-4 C-Atomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, i-, n-Propyl und n- und t-Butyl. Weiterhin können R¹ und R² bevorzugt auch ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom sein. Nachstehend sind stellvertretend einige der bevorzugten Diole der allgemeinen Formel I aufgeführt.

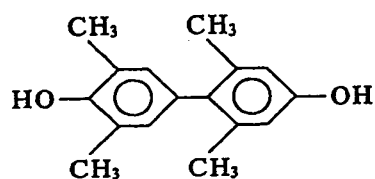


Bisphenol A

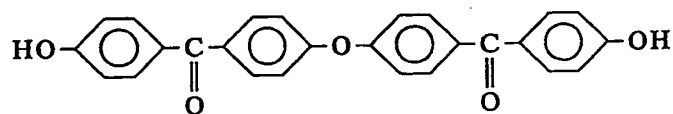
	Di-(4-hydroxyphenyl)methan	
	2,2-Di(4-hydroxyphenyl)ethan	5
	1-Phenyl-1,1-di-(4-hydroxyphenyl)-methan	10
	Diphenyl-Di-(4-hydroxyphenyl)-methan	15
	Tetramethylbisphenol A	20
	4,4'-Dihydroxydiphenylether	25
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S)	30
	4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan	35
	Dihydroxybenzophenon	40
	4-Hydroxy-4'-(p-Carbonylphenyl)-benzophenon	45
	Tetramethylbisphenol S	50
	Hydrochinon	55
	2,3,6-Trimethylhydrochinon	60



Dihydroxydiphenyl



3,3',5,5'-Tetramethyldihydroxydiphenyl



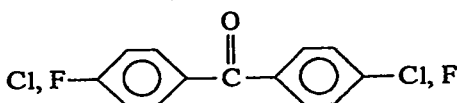
Dihydroxybenzophenylether

Mindestens zwei Dihydroxyverbindungen der allgemeinen Formel I werden mit Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel II umgesetzt, um die erfindungsgemäß verwendbaren Copolykondensate zu erhalten. Als bevorzugten Substituenten am Kern der Dihalogenverbindungen sind C₁-C₄-Alkylgruppen, insbesondere

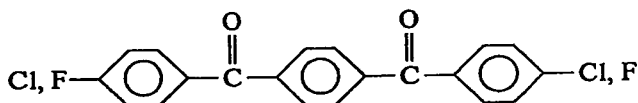
—CH₃ und Cl oder F zu nennen.

Nur stellvertretend seien nachfolgend einige bevorzugte Dihalogenverbindungen aufgeführt.

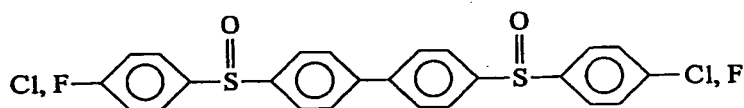
Bezeichnung der Chlorverbindung



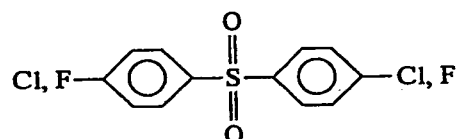
4,4'-Dichlorbenzophenon



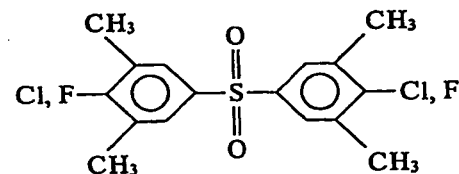
4-Chlor-4'-(p-Chlorphenylcarbonyl)-benzophenon



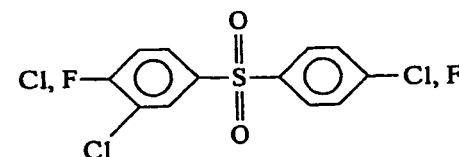
1,10-Di(p-Chlorphenylsulfon)-diphenyl



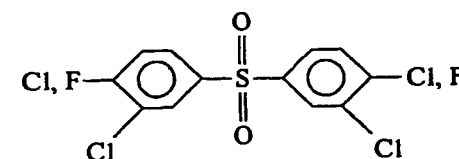
4,4'-Dichlordiphenylsulfon



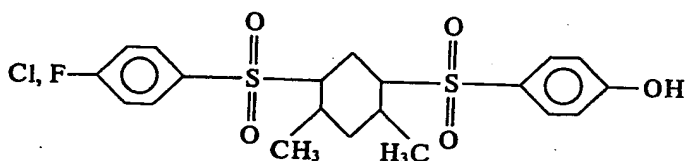
3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dichlordiphenylsulfon



3,4,4'-Trichlordiphenylsulfon



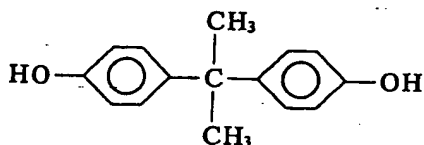
3,3',4,4'-Tetrachlordiphenylsulfon



1,3-Dimethyl-4,6-di-(4'-hydroxyphenylsulfon)benzol

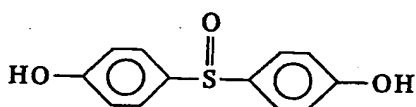
5

Als besonders gut geeignet für die erfindungsgemäße Verwendung haben sich Copolykondensate aus den Diolen

2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan
(Bisphenol A)

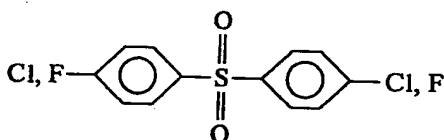
10

und

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon
(Bisphenol S)

20

und der Dihalogenverbindung



4,4'-Dichlor(fluor)diphenylsulfon

25

30

erwiesen. Gegebenenfalls können zusätzlich weitere Dirole der allgemeinen Formel I eingesetzt werden. Hier sind insbesondere 3,3',5,5'-Tetramethylbisphenol A, Dihydroxydiphenyl, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxydiphenyl und 2,3,6-Trimethylhydrochinon zu nennen. Der Anteil dieser Komponenten beträgt, falls sie eingesetzt werden, in der Regel 5—60 mol %, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Dirole.

35

Der molare Anteil von Bisphenol A und Bisphenol S beträgt vorzugsweise je 20—80 mol %, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Dirole.

Vorzugsweise beträgt der Anteil von Bisphenol S an der Gesamtmenge der Dirole nicht mehr als 50 mol %.

Der molare Anteil von 4,4'-Dichlor(fluor)diphenylsulfon beträgt in den bevorzugten Copolykondensaten 0—100 mol %, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Dihalogenverbindungen und kann bis zu 90 mol %, vorzugsweise 5—50 mol % durch andere Dihalogenverbindungen der allgemeinen Formel I ersetzt werden.

40

Nur stellvertretend seien hier 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dichlorphenylsulfon, 1,10-Di(4'-chlorphenylsulfon)diphenyl und 1,3-Dimethyl-4,6-Di(4'-chlorphenylsulfon)benzol bzw. die entsprechenden Fluorverbindungen genannt.

45

Die Copolykondensate können mit anderen Thermoplasten, beispielsweise Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyolefinen, Polyvinylchlorid und Polyoxy-methylenen in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Formmassen gemischt werden.

Sie können außerdem mit verstärkend wirkenden Füllstoffen, gegebenenfalls transparenten Pigmenten und anderen Hilfs- und Zusatzstoffen modifiziert werden.

50

Als verstärkend wirkende Füllstoffe seien beispielsweise Asbest, Kohle und vorzugsweise Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z. B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder vorzugsweise Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmen E-Glasen mit einem Durchmesser von 5 bis 20 µm, vorzugsweise 8 bis 15 µm, zur Anwendung gelangen, die nach ihrer Einarbeitung eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 mm, aufweisen. Die mit Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide verstärkten Formmassen enthalten zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, des Verstärkungsmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht, während die imprägnierten Glasgewebe, -matten und/oder -vliese zwischen 10 und 80 Gew.-% vorzugsweise zwischen 30 und 60 Gew.-% Copolykondensate, bezogen auf das Gesamtgewicht, enthalten. Als Pigmente eignen sich beispielsweise Titandioxid, Cadmium-, Zinksulfid, Bariumsulfat und Ruß. Als andere Zusatz- und Hilfsstoffe kommen beispielsweise in Betracht Farbstoffe, Schmiermittel, wie z. B. Graphit oder Molybdänsulfid, Schleifmittel, wie z. B. Carborund, Lichtstabilisatoren und Hydrolyseschutzmittel. Auch Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, S und Bornitrid oder Mischungen dieser Farbstoffe sind verwendbar. Die Pigmente, Zusatz- und Hilfsstoffe werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht an Copolykondensaten, eingesetzt.

55

60

Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren statistischen und Block-Copolykondensate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

65

Ganz allgemein gilt, daß statistische Copolykondensate durch Umsetzung einer Mischung der Dihydroxyverbindungen mit den Dihalogenverbindungen erhältlich sind, während zur Herstellung von Blockcopolykondensa-

ten entweder vorgefertigte Blöcke zusammengefügt werden können oder aber durch aufeinanderfolgende Zugabe der einzelnen Dihydroxyverbindungen direkt Block-Copolykondensate hergestellt werden können.

Die reduzierte Viskosität der erfindungsgemäß verwendbaren Copolykondensate liegt im allgemeinen im Bereich von 0,35 bis 2,0, insbesondere von 0,35 bis 1,0, besonders vorteilhaft von 0,45—0,85, gemessen in einer 1 Gew.-%-Lösung in Phenol/o-Dichlorbenzol (1 : 1) bei 25°C.

Die Herstellung von Leiterplatten und elektrischen Steckverbindungen aus den zuvor beschriebenen Copolykondensaten kann nach herkömmlichen, an sich bekannten Verfahren erfolgen. Nur beispielsweise seien hier ganz allgemein Spritzgußverfahren genannt.

Unter elektrischen Steckverbindungen sollen sowohl herkömmliche elektrische Stecker als auch insbesondere in der Mikroelektrik und Mikroelektronik einsetzbare Steckverbindungen, wie sie z. B. in Vielfachsteckern zur Anwendung kommen, verstanden werden.

Die Leiterplatten können nach dem Spritzgießen auf übliche Weise geätzt (z. B. mit Chromsäure) und anschließend chemisch plattiert, d. h. zur Herstellung der elektrischen Leitfähigkeit an den geätzten Stellen mit einem leitfähigen Metall, z. B. Kupfer überzogen werden.

Sowohl Verfahren zum Spritzgießen der Copolykondensate als auch zur Ätzung und chemischen Plattierung sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.